

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

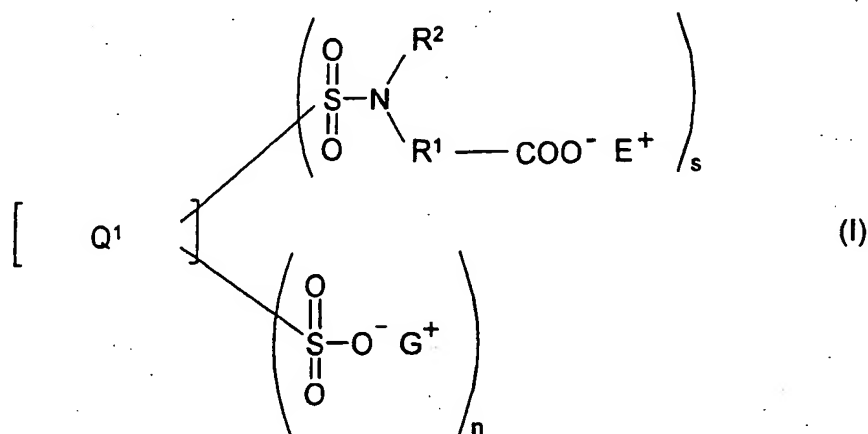
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/064680 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C09B 67/22, 67/20 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEBER, Joachim [DE/DE]; Johannesallee 13, 65929 Frankfurt am Main (DE). WILKER, Gerhard [DE/DE]; Isarstrasse 33, 64546 Mörfelden-Walldorf (DE). BRYCHCY, Klaus [DE/DE]; Gräberstrasse 7, 60488 Frankfurt am Main (DE). DIETZ, Erwin [DE/DE]; Am Erdbeerstein 64, 61462 Königstein (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00979 (74) Anwalt: HÜTTER, Klaus; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 31. Januar 2002 (31.01.2002) (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 06 147.1 10. Februar 2001 (10.02.2001) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ACID PIGMENT DISPERSANTS AND PIGMENT PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: SAURE PIGMENTDISPERGATOREN UND PIGMENTZUBEREITUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to the novel pigment dispersants of the formula (I), wherein Q¹ is a group of an organic pigment selected from the group of the perinone, quinacridone, quinacridonequinone, anthanthrone, indanthrone, dioxazine, diketopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, thiazine indigo, isoindoline, isoindolinone, pyranthrone, isoviolanthrone, flavanthrone or anthrapyrimidine pigments; s is a number of from 1 to 5; n is a number of from 0 to 4; the sum of s and n being 1 to 5, and to pigment preparations. Said pigment preparations are characterized by a content of at least one organic pigment and one pigment dispersant of the formula (I), wherein Q¹ is a group of an organic pigment selected from the group of phthalocyanine, azo, benzimidazolone, disazocondensation, perinone, quinacridone, quinacridonequinone, anthanthrone, indanthrone, dioxazine, diketopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, thiazine indigo, isoindoline, isoindolinone, pyranthrone, isoviolanthrone, flavanthrone or anthrapyrimidine pigments.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/064680 A1

BEST AVAILABLE COPY

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Pigmentdispergatoren der Formel (I) worin Q¹ ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Perinin-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente ist; s eine Zahl von 1 bis 5 darstellt; n eine Zahl von 0 bis 4 darstellt; wobei die Summe von s und n 1 bis 5 beträgt; sowie Pigmentzubereitungen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem organischen Pigment und einem Pigmentdispergator der Formel (I), worin Q¹ ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Phthalocyanin-, Azo-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Perinon-, chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidi-Pigmente ist.

Beschreibung

Saure Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentdispergatoren und neue Pigmentzubereitungen mit verbesserten coloristischen und rheologischen Eigenschaften sowie deren Herstellung und Verwendung zum Pigmentieren von hochmolekularen Materialien.

10

Pigmentzubereitungen sind Kombinationen von Pigmenten und pigmentären Dispergiermitteln, letztere werden im folgenden Pigmentdispergatoren genannt. Diese Pigmentdispergatoren sind strukturell zu Pigmenten analog und werden beispielsweise aus Substanzen mit pigmentärem Charakter, vorzugsweise aus den organischen Pigmenten selbst, durch Substitution mit spezifisch wirksamen

15

Gruppen hergestellt. Die Pigmentdispergatoren werden den Pigmenten zugesetzt, um die Dispergierung in den Anwendungsmedien, insbesondere in Lacken, zu erleichtern und um die rheologischen und coloristischen Eigenschaften der Pigmente zu verbessern. Die Viskosität der hochpigmentierten Lackkonzentrate (Millbase) wird erniedrigt und die Flockung der Pigmentteilchen vermindert. Dadurch kann beispielsweise die Transparenz und der Glanz erhöht werden. Dies ist insbesondere bei Metallicpigmenten erwünscht.

20

Es gibt eine Vielzahl von Vorschlägen zur Verbesserung der rheologischen und coloristischen Eigenschaften von organischen Pigmenten durch Zusatz von pigmentären oder nichtpigmentären Hilfsmitteln, die jedoch nicht immer zum erhofften Resultat führen.

25

Die JP 08 029 777 und die JP 01 088 505 offenbaren in Wasser lösliche Farbstoffe mit Carboxylgruppen auf Basis von Zn-Phthalocyaninen, die JP 62 253 662, JP 01 190 770, EP 649 881 und EP 719 847 offenbaren in Wasser lösliche Farbstoffe mit Carboxylgruppen auf Basis von Cu-Phthalocyaninen. Die

30

- GB 1 429 177, die DE 29 16 484, die EP 39 306 und die JP 57 059 969 offenbaren in Wasser lösliche Azofarbstoffe mit Carboxylgruppen. Farbstoffe sind im Anwendungsmedium lösliche Farbmittel und tragen daher entsprechend löslichmachende Gruppen; im Gegensatz zu Pigmenten, die im
- 5 Anwendungsmedium nicht löslich sind. In Wasser lösliche Farbstoffe eignen sich beispielsweise nicht zum Pigmentieren von Lacksystemen auf wässriger Basis, da sie ungenügende Echtheiten wie Lösemittel- oder Überlackierechtheiten zeigen.

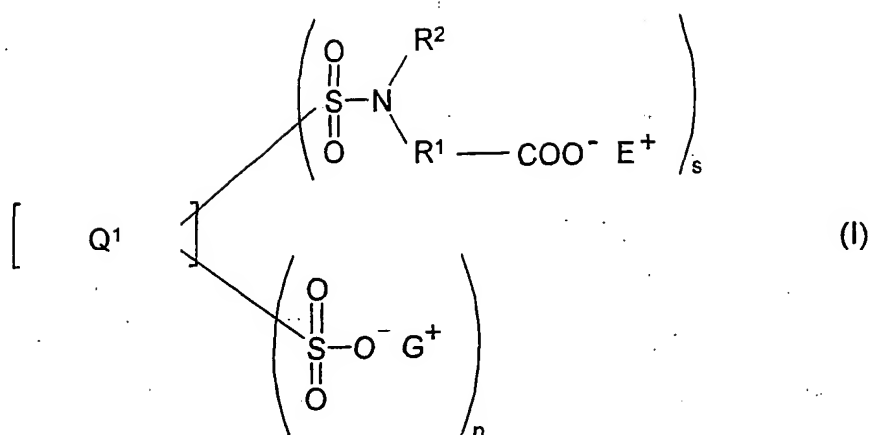
- Die GB 2 025 954 und die EP 147 364 offenbaren wasserlösliche Substanzen mit
- 10 Carboxylgruppen auf Basis Anthrachinon für die Abwasserbehandlung, die JP 58-52360 offenbart von Anthrachinon abgeleitete Verbindungen mit Carboxyl-Gruppen.

- In US 5 698 618 werden Pigmentdispergatoren mit freien Sulfonsäuregruppen
- 15 beschrieben. Die EP 1 026 207 offenbart Pigmentdispergatoren mit freien Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen. In EP-A-224 445 werden Pigmentdispergatoren mit Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen beschrieben. Die mit diesen Pigmentdispergatoren hergestellten Pigmentzubereitungen erfüllen jedoch nicht alle Anforderungen hinsichtlich der anwendungstechnischen
- 20 Eigenschaften, die an Pigmentzubereitungen gestellt werden.

- Es bestand ein Verbesserungsbedarf und daher die Aufgabe, Pigmentdispergatoren zu finden, die für die verschiedenen Pigmentklassen einfach zugänglich sind, universell bei den verschiedenen Pigmentklassen anwendbar
- 25 sind, und durch deren Einsatz man neue Pigmentzubereitungen zur Verfügung stellen kann, die im Vergleich zum Stand der Technik überlegene Eigenschaften haben.

- Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch nachstehend
- 30 definierte carboxylgruppenhaltige Pigmentdispergatoren gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung sind Pigmentdispergatoren der allgemeinen Formel (I),



worin

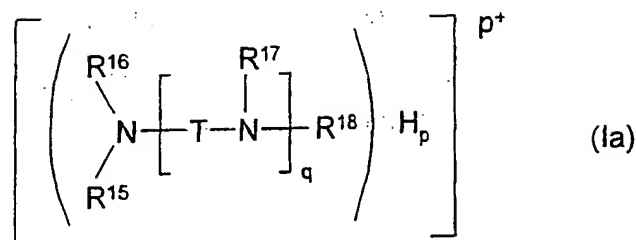
- Q^1 ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Perinon-,
 5 Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, wie
 beispielsweise Triphendioxazine, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-,
 Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-,
 Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente ist;
 s eine Zahl von 1 bis 5 darstellt;
 10 n eine Zahl von 0 bis 4 darstellt;
 wobei die Summe von s und n 1 bis 5 beträgt;
 R^1 einen bivalenten verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder
 ungesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
 oder einen C_5 - C_7 -Cycloalkylenrest; oder einen bivalenten aromatischen
 15 Rest mit 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2 aromatischen Ringen, wobei die
 Ringe kondensiert vorliegen oder durch eine Bindung verknüpft sein
 können, wie beispielsweise ein Phenyl-, Biphenyl- oder Naphthylrest, oder
 einen heterocyclischen Rest mit 1, 2 oder 3 Ringen, der 1, 2, 3 oder 4
 Heteroatome aus der Gruppe O, N und S enthält, oder eine Kombination
 20 davon bedeutet; wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoff-,
 Cycloalkylen-, Aromaten- und Heteroaromaten-Reste durch 1, 2, 3 oder 4
 Substituenten aus der Gruppe OH, CN, F, Cl, Br, NO_2 , CF_3 , C_1 - C_6 -Alkoxy,
 S-C_1 - C_6 -Alkyl, NHCONH_2 , NHC(NH)NH_2 , NHCO-C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl,
 COOR^{20} , $\text{CONR}^{20}\text{R}^{21}$, $\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$, SO_3R^{20} oder $\text{SO}_2\text{-NR}^{20}\text{R}^{21}$ substituiert sein

können, wobei R^{20} und R^{21} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten;

R^2 Wasserstoff, HR^1 oder $R^1-COO^-E^+$ bedeutet;

- 5 E^+ und G^+ unabhängig voneinander H^+ oder das Äquivalent M^{m+}/m eines Metallkations M^{m+} aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist, wie beispielsweise Li^{1+} , Na^{1+} , K^{1+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ,
 10 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} oder Fe^{3+} ; ein Ammoniumion $N^+R^9R^{10}R^{11}R^{12}$, wobei die Substituenten R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_2 - C_{30} -Alkenyl, C_5 - C_{30} -Cycloalkyl, Phenyl, (C_1-C_8) -Alkyl-phenyl, (C_1-C_4) -Alkylen-phenyl, beispielsweise Benzyl, oder eine (Poly)alkylenoxy-gruppe der Formel $-[CH(R^{80})-CH(R^{80})-O]_k-H$ sind, in
 15 der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R^{80} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder, sofern $k > 1$ ist, eine Kombination davon bedeuten;
 und worin als R^9 , R^{10} , R^{11} und/oder R^{12} ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cyclophenyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder
 20 Carboxy substituiert sein können;
 oder wobei die Substituenten R^9 und R^{10} zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können, beispielsweise vom Pyrrolidon-, Imidazolidin-, Hexamethylenimin-,
 25 Piperidin-, Piperazin- oder Morpholin-Typ;
 oder wobei die Substituenten R^9 , R^{10} und R^{11} zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können, beispielsweise vom Pyrrol-,
 30 Imidazol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolin-Typ;

oder worin E^+ und/oder G^+ ein Ammoniumion der Formel (Ia) bedeutet,



worin

- R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel $-[CH(R^{80})-CH(R^{80})O]_k-H$ bedeuten, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R^{80} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder, sofern $k > 1$ ist, eine Kombination davon bedeuten;
- q eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 ist;
- p eine Zahl von 1 bis 5, wobei $p \leq q+1$ ist;
- T einen verzweigten oder unverzweigten C_2 - C_6 -Alkylrest bedeutet; oder worin T , wenn $q > 1$ ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten C_2 - C_6 -Alkylresten sein kann.

- Bevorzugte Reste Q^1 eines organischen Pigments im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise C.I. Pigment Yellow 108, 109, 110, 138, 139, 173, 185; Pigment Orange 42, 43, 48, 49, 61, 71, 73; Pigment Red 88, 122, 168, 192, 194, 202, 206, 207, 209, 254, 255, 264, 272; Pigment Violet 19, 23, 37.

- Von besonderem Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit $s = 1$ bis 3, $n = 0$ bis 2 und der Summe aus s und n von 1 bis 3. Insbesondere sind Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit $s = 1$ bis 2,5, $n = 0$ bis 1 und der Summe aus s und n von 1 bis 2,5 von Interesse.

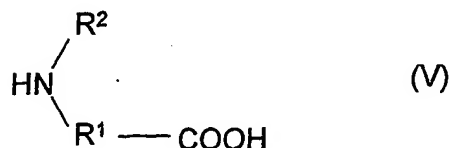
- Von besonderem Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin R^1 eine verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{10} -Alkyl-Gruppe, insbesondere Ethylen, Propylen oder Butylen, oder ein Phenylrest ist.

Von besonderem Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin R^2 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, insbesondere H, Methyl oder Ethyl, bedeutet.

Von besonderen Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), bei denen E^+ und G^+ die Bedeutung H^+ oder Na^+ haben, oder wobei im Falle des Äquivalents M^{m+}/m das Metallkation M^{m+} die Bedeutung Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} oder Al^{3+} hat.

5

- Die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren lassen sich durch Chlorsulfonierung von organischen Pigmenten aus der Gruppe der Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, wie beispielsweise Triphendioxazine, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente, Umsetzung des Sulfochlorids mit einer Aminocarbonsäure der Formel (V),



15

worin R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben, und gegebenenfalls Umsetzung oder Verlackung der freien Säure mit einem G^+ oder E^+ zugrundeliegenden Metallsalz oder Ammoniumsalz herstellen.

- 20 Als Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel (V) können beispielsweise α -, β -, γ -, δ -, ϵ -Aminocarbonsäuren, wie Glycin, Methylglycin, Sarkosin, Aminopropionsäuren, wie α - und β -Alanin oder 3-Amino-3-phenylpropionsäure, Valin, Leucin, Isoleucine, Cycloleucin, Tryptophan, Histidin, Serin, Isoserin, Threonin, Methionin, Ornithin, Arginin, Citrullin, Lysin, Asparagin, Asparaginsäure, 25 Glutamin, Glutaminsäure, Phenylalanin und substituierte Phenylalanine, wie Tyrosin oder Dopa, Prolin, 1-Aminocyclohexancarbonsäure, Aminobuttersäuren, wie 1,3-Diaminobuttersäure, Aminovaleriansäuren, 5-Aminolävulinsäure, Aminocaprinsäuren, 2-Aminoadipinsäure, 2,6-Diaminopimelinsäure, Aminocaprylsäure, substituierte oder unsubstituierte Aminobenzoessäuren, wie 30 m- oder p-Aminobenzoessäure, p-Aminosalicylsäure, Aminoisophthalsäure oder Aminoterephthalsäure, eingesetzt werden.

- Die Chlorsulfonierung wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, dass Chlorsulfonsäure im 4 bis 40-fachen Gewichtsüberschuss, bezogen auf das Pigment, eingesetzt und vorzugsweise zusätzlich noch eine 1 bis 20-fache, bevorzugt 1 bis 10-fache, molare Menge, bezogen auf das Pigment, an
- 5 Thionylchlorid eingesetzt wird. Die Chlorsulfonierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von -10 bis 200°C, insbesondere bei 0 bis 150°C, gegebenenfalls unter Druck, durchgeführt. Das Pigment-Sulfochlorid wird zweckmäßigerweise in Wasser gefällt und isoliert.
- Die Umsetzung des Sulfochlorids mit der Aminocarbonsäure geschieht bei einer
- 10 Temperatur von -15 bis 100°C, insbesondere bei -5 bis 80°C, und vorzugsweise in wässrigem Medium. Die molaren Mengen von Aminocarbonsäure zu Sulfochlorid betragen zweckmäßigerweise (0,5 bis 15) zu 1, bevorzugt (0,5 bis 10) zu 1, insbesondere (1 bis 5) zu 1. Bevorzugt wird die Aminocarbonsäure in Wasser vorgelegt und das Sulfochlorid zugegeben. Es ist vorteilhaft, die vorgelegte
- 15 Aminocarbonsäure mit einer Base vor Zugabe des Sulfochlorids zu neutralisieren, so dass die Aminocarbonsäure als Aminocarboxylat vorliegt. Zweckmäßigerweise verwendet man dafür einen leichten molaren Überschuss an Base bezogen auf Aminocarbonsäure. Die Aminocarbonsäure und die Base dienen auch zum Neutralisieren der freiwerdenden Salzsäure, so dass auch eine größere Menge
- 20 Base gewählt werden kann. Des weiteren kann durch die Variation der relativen Menge der Aminocarbonsäure zu Sulfochlorid, durch die Anwesenheit und Menge der Base und durch die Wahl der Temperatur gezielt ein Teil der Sulfochloridgruppen mit der Aminocarbonsäure umgesetzt und der andere Teil zur Sulfosäuregruppe hydrolysiert werden. Als Base kommen beispielsweise die
- 25 Alkali- und Erdalkalihydroxide in Betracht, aber auch beispielsweise ihre Carbonate, Acetate, Phosphate oder tertiäre Amine oder Stickstoff enthaltende Heterocyclen wie Pyridin.
- Im Falle einer anschließenden Verlackung wird die nach dem vorstehenden Verfahren hergestellte Verbindung mit einem E^+ oder G^+ zugrundeliegenden
- 30 Metallsalz, beispielsweise einem Chlorid, Sulfat, Carbonat, Nitrat, Hydroxid, Acetat oder Phosphat der vorstehend genannten Metallkationen, umgesetzt, vorzugsweise im molaren Verhältnis von (0,1 zu 10) bis (10 zu 0,1), bei

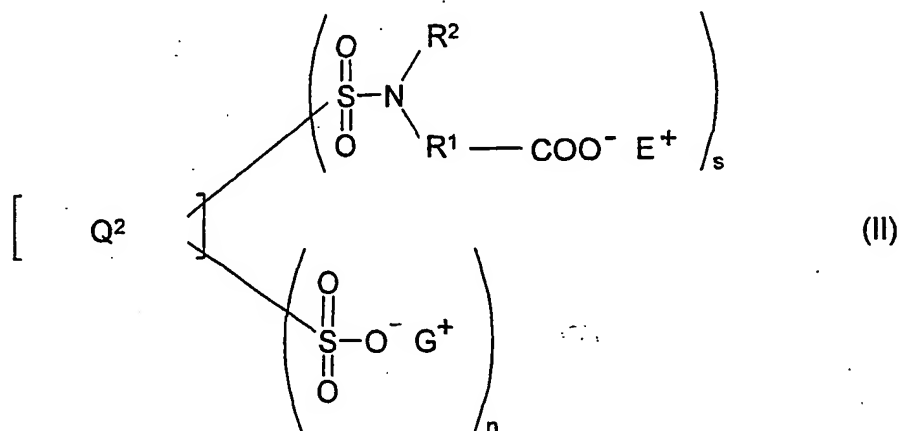
Temperaturen von 0 bis 200°C, und zweckmäßigerweise in wässrigem oder wässrig-organischem Medium.

- Im Falle einer Umsetzung mit einem der vorstehend genannten Ammoniumionen wird die nach dem vorstehenden Verfahren hergestellte Verbindung mit einem E⁺ oder G⁺ zugrundeliegenden Amin oder Ammoniumsalz umgesetzt, vorzugsweise im molaren Verhältnis von (0,1 zu 10) bis (10 zu 0,1), bei Temperaturen von 0 bis 200°C, und zweckmäßigerweise in wässrigem oder wässrig-organischem Medium.

- Normalerweise bestehen die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentdispergatoren aus einer Mischung mit verschiedenen Substitutionsgraden, so dass die Zahlen s, n und s+n auch gebrochene Zahlenwerte annehmen können. Auch können die besagten Zahlenwerte kleiner als 1 sein, so dass bereits bei der erfindungsgemäßen Herstellung des Pigmentdispergators eine Pigmentzubereitung entstehen kann.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- mindestens einem organischen Basispigment und
- mindestens einem Pigmentdispergator der Formel (II),



worin

- Q² ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Phthalocyanine ohne oder mit zentralem Metallkation, wie z.B. Cu, Al, Zn, Fe, Ni oder Co,

gegebenenfalls mit 1 bis 8 Halogenatomen, wobei Halogen Cl oder Br ist; Azo-, Benzimidazolon-, Disazokondensations-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, wie beispielsweise Triphendioxazin, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-,
5 Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente ist; und
s, n, R¹, R², E⁺ und G⁺ die oben genannten Bedeutungen haben.

Bevorzugte Reste Q² eines organischen Pigments im Sinne der vorliegenden
10 Erfindung sind beispielsweise C.I. Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 62, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 106, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 120, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 153, 154, 155, 168, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 185, 188, 191, 191:1, 194, 198, 199, 213; Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 36, 38, 42, 43, 46, 48, 49, 60, 61, 62, 64, 67, 71, 72, 73, 74; Pigment Red
15 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 17, 22, 23, 38, 48:1-4, 49:1-2, 52:1-2, 53:1-3, 57:1, 60, 60:1, 63:1, 68, 81, 81:1-2, 88, 112, 122, 137, 144, 146, 147, 166, 168, 170, 171, 175, 176, 177, 184, 185, 187, 188, 192, 194, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 220, 221, 242, 247, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 262, 264, 266, 270, 272; Pigment Violet 1, 19, 23, 32, 37; Pigment Brown 23, 25; Pigment Blue 15, 15:1-4,
20 15:6, 56, 60, 61; C.I. Pigment Green 7 oder 36.

Unter Basispigment gemäß a) werden organische Pigmente oder Mischungen organischer Pigmente verstanden, die auch als übliche Pigmentzubereitungen vorliegen können.

25 Geeignete Basispigmente gemäß a) für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind beispielsweise Perylen-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthrachinon-, Anthanthron-, Benzimidazolon-, Disazokondensations-, Azo-, Indanthron-, Phthalocyanin-Pigmente ohne oder mit zentralem Metallkation, wie z.B. Cu, Al, Zn, Fe, Ni oder Co, gegebenenfalls mit 1
30 bis 16 Chlor- und/oder Bromatomen; Triarylcarbonium-, Dioxazin-, wie beispielsweise Triphendioxazin, Aminoanthrachinon-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-,

Flavanthron-, Anthrapyrimidin-Pigmente oder Pigmentruße; oder Mischkristalle oder Mischungen davon.

Besonders bevorzugte Basispigmente gemäß a) im Sinne der vorliegenden
5 Erfindung sind beispielsweise C.I. Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 62, 65,
73, 74, 75, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 106, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 120, 126,
127, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 153, 154, 155, 168, 173, 174, 175, 176,
180, 181, 183, 185, 188, 191, 191:1, 194, 198, 199, 213; Pigment Orange 5, 13,
16, 34, 36, 38, 42, 43, 46, 48, 49, 60, 61, 62, 64, 67, 71, 72, 73, 74; Pigment Red
10 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 17, 22, 23, 38, 48:1-4, 49:1-2, 52:1-2, 53:1-3, 57:1, 60,
60:1, 63:1, 68, 81, 81:1-2, 88, 112, 122, 123, 137, 144, 146, 147, 149, 166, 168,
170, 171, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 192, 194, 202, 206,
207, 208, 209, 210, 214, 220, 221, 224, 242, 247, 251, 253, 254, 255, 256, 257,
262, 264, 266, 270, 272; Pigment Violet 1, 19, 23, 29, 32, 37; Pigment Brown 23,
15 25; Pigment Blue 15, 15:1-4, 15:6, 56, 60, 61; C.I. Pigment Green 7, 36 und
Pigment Black 1, 32.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können neben dem a)
Basispigment und dem b) Pigmentdispersgator noch c) Hilfsmittel enthalten, wie
20 beispielsweise Tenside, nichtpigmentäre und pigmentäre Dispergiermittel,
Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender,
Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel,
Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber,
Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon.

25

Bevorzugte Pigmentzubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung bestehen
im wesentlichen aus

- a) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 99,5 Gew.-%, besonders
bevorzugt 60 bis 99 Gew.-%, mindestens eines Basispigments gemäß a),
- 30 b) 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt
1 bis 15 Gew.-%, mindestens eines, vorzugsweise 1 oder 2;
Pigmentdispersgators der Formel (II),
- c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln,

wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

- Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.
- Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Fettsäureamid-polyglykoethersulfate,
- 10 Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykoethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche
- 15 Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze, in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.
- Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykoether, Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren
- 20 Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.
- Als nichtionogene Substanzen werden in diesem Zusammenhang neben den ungeladenen, nicht kationen- oder anionenaktiven Substanzen auch innere Salze verstanden, beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykoether,
- 25 Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykoethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkoholalkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykoether.
- 30 Mit nichtpigmentären Dispergiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell nicht durch chemische Modifikation von organischen Pigmenten abgeleitet sind und denen wesentliche pigmentäre Eigenschaften fehlen. Sie werden als Dispergiermittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch

bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, 5 Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, 10 Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein. Nichtpigmentäre Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten abgeleitete Substanzen sein. Nichtpigmentäre Dispergiermittel sind dem 15 Fachmann bekannt, im Handel zum Teil erhältlich (z.B. Solsperse[®], Avecia; Disperbyk[®], Byk, Efka[®], Efka) und/oder in der Literatur beschrieben. Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder 20 Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinenmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von 25 Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Kammdispergiermittel aus Polyestern und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiermittel. Dabei werden diese Grundstrukturen 30 vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

Mit pigmentären Dispergiermitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden. Auch die pigmentären Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt, im Handel zum Teil erhältlich und/oder in der Literatur beschrieben. Beispielsweise sind es saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalen oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäuregruppen haltige Pigmentdispergatoren, bekannte Sulfonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren, Ethergruppen haltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können als vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

Der erfindungsgemäß erzielbare Dispergiereffekt beruht vermutlich auf einer Modifizierung der Oberflächenstruktur der Basispigmente mit dem Pigmentdispergator gemäß b). So sind in einer Reihe von Fällen die Wirksamkeit des Pigmentdispergators gemäß b) und die Qualität der damit erzeugten Pigmentzubereitungen abhängig vom Zeitpunkt der Zugabe des Pigmentdispergators gemäß b) im Herstellungsprozess des Basispigments. Werden mehr als ein Pigmentdispergator gemäß b) eingesetzt, so können sie gleichzeitig oder zu verschiedenen Zeitpunkten zugegeben werden oder können vor der Zugabe gemischt werden.

Die Wirksamkeit des Pigmentdispergators gemäß b) kann auch von seiner Teilchengröße und Teilchenform sowie vom Umfang der belegbaren Pigmentoberfläche abhängen. Es kann vorteilhaft sein, den Pigmentdispergator gemäß b) erst im in Aussicht genommenen Anwendungsmedium dem Basispigment zuzufügen. Die jeweilige optimale Konzentration des

Pigmentdispergators gemäß b) muss durch orientierende Vorversuche ermittelt werden, da die Verbesserung der Eigenschaften der Basispigmente gemäß a) nicht immer linear mit der Pigmentdispergatormenge einhergeht.

- 5 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können Mischungen von einem oder mehreren, vorzugsweise 1, 2 oder 3, Basispigmenten gemäß a) mit einem oder mehreren, vorzugsweise 1 oder 2, der Pigmentdispergatoren gemäß b) sein. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer
- 10 erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass man den oder die Pigmentdispergator(en) gemäß b) und das oder die Basispigment(e) gemäß a) miteinander mischt oder während ihres Herstellungsprozesses aufeinander einwirken lässt. Der Herstellungsprozess eines organischen Pigments umfasst dessen Synthese, Feinverteilung und/oder Dispergierung, beispielsweise durch Mahlung, Knetung oder Umfällen, gegebenenfalls Finish, sowie die
- 15 Isolierung als Presskuchen oder als trockenes Granulat oder Pulver. Beispielsweise kann der Pigmentdispergator gemäß b) vor, während oder nach einem der üblichen Verfahrensschritte wie beispielsweise der Synthese, Feinverteilungsprozess, Finish, Isolation, Trocknung oder Pulverisierung zugegeben werden. So kann beispielsweise eine Zugabe bereits bei der Synthese
- 20 zu feinen Teilchen führen. Selbstverständlich kann der Pigmentdispergator gemäß b) auch in Teilportionen zu unterschiedlichen Zeiten zugegeben werden.

Die Zugabe des Pigmentdispergators gemäß b) im Rahmen eines Feinverteilungsprozesses erfolgt beispielsweise vor oder während einer

25 Salzknetung, vor oder während einer Trockenmahlung eines Rohpigments oder vor oder während einer Nassmahlung eines Rohpigments. Gleichfalls bewährt hat sich die Zugabe des Pigmentdispergators gemäß b) vor oder nach einem Finish des Basispigments in wässrigem oder wässrig-organischem Medium bei beliebigen pH-Werten oder in organischem Medium.

30

Es ist auch möglich, die Verlackung des Pigmentdispergators gemäß b) durch Umsetzung seiner freien Säure mit einem Metallsalz oder seine Umsetzung mit einer Ammoniumverbindung mit der Herstellung der erfindungsgemäßen

Pigmentzubereitung zu kombinieren. Beispielsweise kann der Pigmentdispergator gemäß b) erst in Form seiner freien Säure zu einer Suspension des Basispigments gemäß a) zugegeben werden und dann die Zugabe eines Metallsalzes oder einer Ammoniumverbindung in Gegenwart des Basispigments gemäß a) erfolgen. Eine
5 andere mögliche Variante ist die separate Verlackung oder Umsetzung des Pigmentdispergators gemäß b) mit einem Metallsalz oder einer Ammoniumverbindung zu einer Suspension und Zugabe dieser Suspension zur Suspension eines Basispigments gemäß b).

10 Der Pigmentdispergator gemäß b) kann auch dem vorzugsweise wasserfeuchten Pigmentpreßkuchen vor der Trocknung zugesetzt und eingearbeitet werden, wobei der Pigmentdispergator gemäß b) selbst ebenfalls als Presskuchen vorliegen kann. Es ist weiterhin möglich, Trockenmischungen vom Pulver oder Granulat des Pigmentdispergators gemäß b) mit dem Pulver oder Granulat des Basispigments
15 gemäß a) vorzunehmen, oder die Mischung bei einer Mahlung oder Pulverisierung der Komponente a) und b) zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich besonders in Lacken durch hervorragende coloristische und rheologische Eigenschaften aus,
20 insbesondere durch eine hervorragende Rheologie, hohe Flockungsstabilität, hohe Transparenz, leichte Dispergierbarkeit, gutes Glanzverhalten, hohe Farbstärke, einwandfreie Überlackier- und Lösemittlechtheiten sowie sehr gute Wetterechtheit. Sie können in lösemittelhaltigen oder wässrigen Systemen eingesetzt werden.

25 Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern,
30 sowie von Tinten und Druckfarben.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmentzubereitungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise

- Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste,
- 5 Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von
- 10 Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Pigmentzubereitungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in
- 15 einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% ein.

- Die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder
- 20 Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner (Lit: L.B. Schein, "Electrophotography and Development Physics"; Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2nd edition, 1992).
- 25 Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im
- 30 Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken,

insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen (J.F. Hughes, "Electrostatics Powder Coating" Research
5 Studies, John Wiley & Sons, 1984).

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden
10 Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze,
15 Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren
20 arbeiten, geeignet.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung geeignet.
25

Es ist auch möglich, dass erst im Anwendungsmedium der Pigmentdispergator b) dem Basispigment a), oder umgekehrt, zugegeben wird. Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Pigmentpräparation, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren organischen Basispigmenten a), einem
30 oder mehreren Pigmentdispergatoren gemäß b), dem besagten hochmolekularen organischen Material, insbesondere Lack, gegebenenfalls oberflächenaktiven Mittel und/oder weiteren üblichen Zusatzstoffen. Die Gesamtmenge an Basispigment plus Pigmentdispergator gemäß b) ist beispielsweise 0,05 bis 30

Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentpräparation.

5 Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmentzubereitungen auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein Polyesterlack (PE) auf Basis von Celluloseacetobutyrat und eines Melaminharzes, ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwässrigen Dispersion (HS) sowie ein wässriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

10 Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtons erfolgte nach DIN 55986. Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (Millbase-Rheologie) wurde visuell anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet

- | | |
|----|-------------------|
| 5 | dünnflüssig |
| 4 | flüssig |
| 15 | 3 dickflüssig |
| | 2 leicht gestockt |
| | 1 gestockt |

20 Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration wurde die Viskosität mit dem Visköspatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen beurteilt. Die Bestimmung der Überlackierbarkeit erfolgte nach DIN 53221. In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und Prozente jeweils Gewichtsprozente. "min" sind Minuten.

25 Beispiel 1a

In einem Vierhalskolben werden 250 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 25 Teile 1,4-Diketo-3,6-di-(4-biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol so eingetragen und gelöst, dass die Temperatur 25°C nicht überschreitet. Dann werden innerhalb 15 min 19,6 Teile 30 Thionylchlorid zugetropft und 15 min gerührt. Die Lösung wird innerhalb 15 min auf 1600 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1400 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 70 Teile Eis, 70 Teile

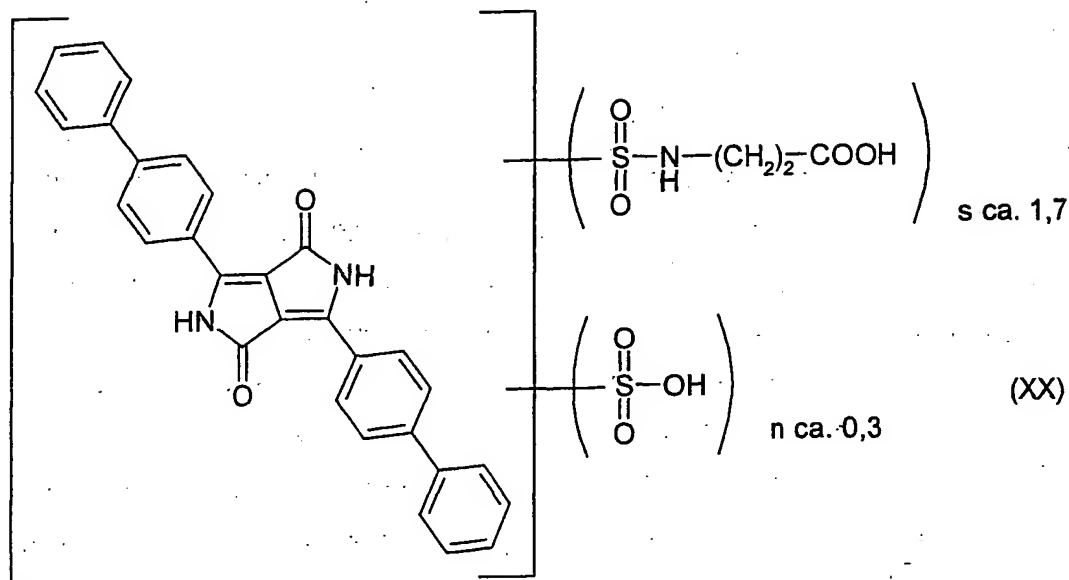
Wasser, 26,3 Teile β -Alanin und 38,6 Teile 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, 30 min bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50 °C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt. Dann werden 300 Teile

5 Wasser zugegeben und in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 150,9 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 2,0 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 40,5 Teile Pigmentdispersator.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in D_2SO_4 zeigt die erwarteten Signale zwischen 7,5 und

10 8,2 ppm vom aromatischen Ringsystem und zwei starke Signale bei 2,8 und 3,4 ppm der beiden Methylengruppen. Aus den Intensitäten errechnet sich ein Amidierungsgrad von $s=1,7$. Beim Verkochen des Sulfochlorids in Wasser entsteht durch Hydrolyse die freie Sulfosäure (siehe Beispiel 1b), bei der man durch massenspektrometrische Untersuchung 2 Sulfonsäuregruppen findet, d.h.

15 $s + n = 2$ und damit errechnet sich $n = 0,3$.



Beispiel 1b (Bestimmung des Substitutionsgrades n)

20

Man verfährt wie in Beispiel 1a) angegeben, mit dem Unterschied, dass der gewaschene Sulfochloridpresskuchen in 800 Teile Wasser eingetragen wird und 7

Stunden bei Siedehitze gerührt wird. Die Suspension wird bei 60°C im Vakuum eingedampft.

Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt, dass die Verbindung eine Disulfosäure (Substitutionsgrad von $n = 2$ und $s = 0$) ist.

5

Beispiel 1c (Vergleichsbeispiel)

Man verfährt wie in Beispiel 1a) angegeben, mit dem Unterschied, dass an Stelle der 26,3 Teile β -Alanin (0,29 mol) 36,5 Teile Taurin (0,29 mol) eingesetzt werden.

10 Man erhält 44,5 Teile Pigmentdispersator.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in D_2SO_4 zeigt die erwarteten Signale zwischen 7,5 und 8,2 ppm vom aromatischen Ringsystem und zwei starke Signale bei 3,4 und 3,6 ppm der beiden Methylengruppen. Aus den Intensitäten errechnet sich ein Amidierungsgrad von $s = 1,7$, so dass der Pigmentdispersator dem des Beispiels

15 1a entspricht mit dem einzigen Unterschied, dass an Stelle der Carbonsäure-Gruppe eine Sulfonsäure-Gruppe an die Methylengruppe gebunden ist.

Beispiel 1d

- 20 260,8 Teile tert.-Amylalkohol werden vorgelegt und 17,1 Teile Natrium zugegeben. Dann wird zum Sieden erhitzt und solange gerührt, bis alles Natrium umgesetzt ist. Nach Abkühlen auf 98°C werden 53,7 Teile 4-Cyanobiphenyl eingetragen und innerhalb von 2 Stunden 39,3 Teile Bernsteinsäurediisopropylester zugetropft. Anschließend wird 4 Stunden bei Siedehitze gerührt und die Reaktionssuspension
- 25 auf 80°C abgekühlt. In einer Vorlage werden 5,7 Teile Pigmentdispersator der Formel (XX), hergestellt gemäß Beispiel 1a, in 400 Teilen Wasser suspendiert, mit wässriger Natronlauge wird pH 10,3 eingestellt und der Pigmentdispersator gelöst. Dann werden 18,5 Teile Aluminiumsulfat-18Hydrat zugegeben und mit Wasser von 0°C auf 800 Teile aufgefüllt. Auf diese Vorlage wird die 80°C warme
- 30 Reaktionssuspension gefällt, es wird mit 60 Teilen tert.-Amylalkohol nachgespült. Die Suspension wird zum Sieden erhitzt und 0,5 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Dann wird der Amylalkohol mittels Wasserdampfdestillation entfernt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 400 Teile Methanol zugegeben. Die

Suspension wird abgesaugt, mit Methanol und dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 50 Teile Pigmentzubereitung.

Die Pigmentzubereitung liefert im PUR-Lack transparente und farbstarke Lackierungen, die Metalllackierung ist farbstark und farbtief.

5

Vergleichsbeispiel 1e (zu EP 224 445)

Man verfährt wie im Beispiel 1d) mit dem Unterschied, dass an Stelle des Pigmentdispergators der Formel (XX) gemäß Beispiel 1a) die Disulfosäure gemäß Beispiel 1b) eingesetzt wird.

10

Die Pigmentzubereitung auf Basis der Disulfosäure liefert im Vergleich zu der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 1d), im PUR-Lack deutlich deckendere und hellere Lackierungen und ist somit unterlegen.

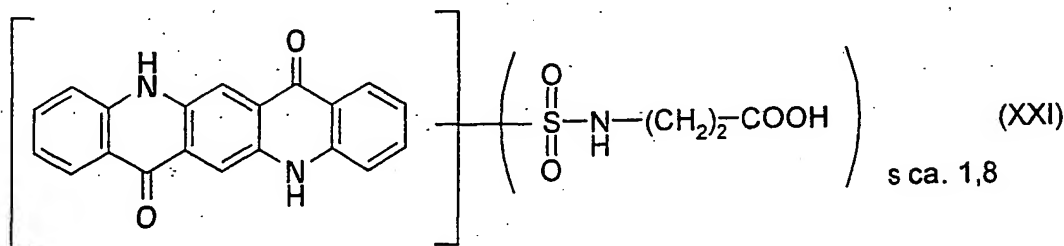
15 Vergleichsbeispiel 1f. (zu US 5 698 618)

Man verfährt wie im Beispiel 1d) mit dem Unterschied, dass an Stelle des Pigmentdispergators der Formel (XX) gemäß Beispiel 1a) der Pigmentdispergator gemäß Beispiel 1c) eingesetzt wird.

20 Die Pigmentzubereitung auf Basis des Sulfonamids vom Taurin bewirkt im Vergleich zu der Pigmentzubereitung gemäß Beispiel 1d) (Sulfonamid vom β -Alanin) im HS-Lack eine doppelt so hohe Viskosität (13,1 s gegenüber 6,9 s), im PUR-Lack und im PE-Lack ist die Lackierung farbschwächer. Somit ist diese Pigmentzubereitung unterlegen und nicht so universell einsetzbar wie die

25 erfindungsgemäße Pigmentzubereitung.

Beispiel 2a



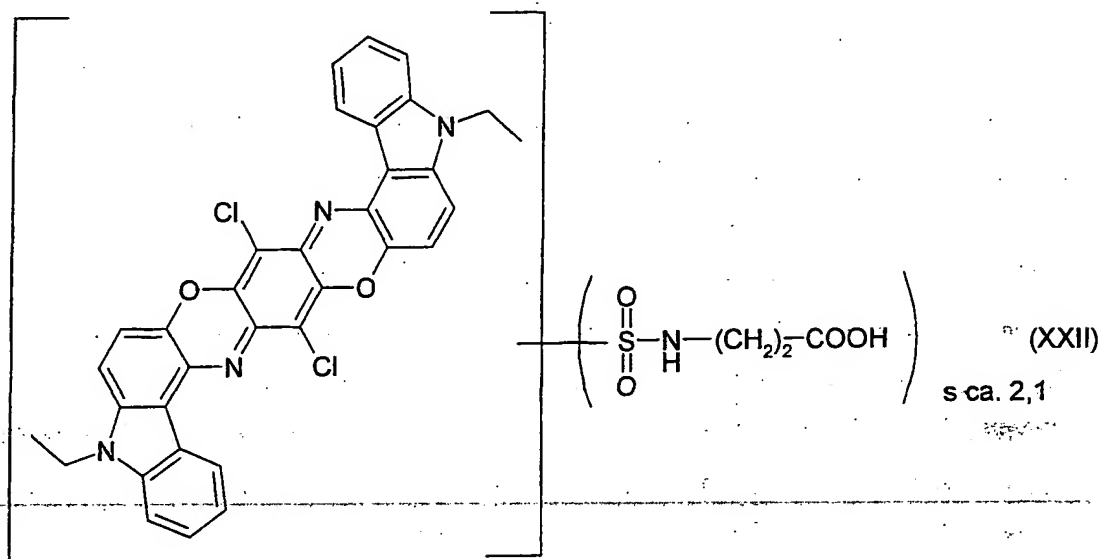
In einem Vierhalskolben werden 360 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 30 Teile handelsübliches Chinacridonpigment P.V.19 in 10 Minuten eingetragen und gelöst. Dann wird auf 100°C erwärmt und 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf 75°C werden innerhalb 25 min 29,8 Teile Thionylchlorid zugetropft und
5 anschließend wird für 2 Stunden bei 85°C gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 1840 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1640 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert. In einem Vierhalskolben werden 500 Teile Eis, 500 Teile Wasser, 90,9 Teile β -Alanin 98%ig und 133,3 Teile 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt
10 und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, über Nacht bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50°C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 563,6 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,8 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, in 1500 Teilen Wasser angeschlemmt
15 und filtriert, in 305 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure angeschlemmt und wiederum filtriert und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 49,8 Teile Pigmentdispergator.
Das ^1H -NMR-Spektrum in D_2SO_4 zeigt die erwarteten Signale bei 9,2; 9,1; 8,2 und 8,0 ppm vom aromatischen Ringsystem und zwei starke Signale bei 3,3 und
20 2,8 ppm der beiden Methylengruppen. Aus den Intensitäten errechnet sich ein Substitutionsgrad von $s = 1,8$.

Beispiel 2b

25 1,3 Teile Pigmentdispergator der Formel (XXI) gemäß Beispiel 2a) werden in 100 Teilen Wasser suspendiert, mit wässriger Natronlauge 33%ig wird pH 10,8 eingestellt. Dann werden 10 Teile Aluminiumsulfat-18Hydrat zugegeben. Diese Suspension wird zu einer Suspension aus 116,7 Teilen wässrig feuchter Presskuchen 21,4%ig eines handelsüblichen Chinacridonpigments P.R.122,
30 suspendiert in 383,3 Teilen Wasser, zugegeben. Es wird zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 25,7 Teile Pigmentzubereitung.

Die Pigmentzubereitung liefert im PUR-Lack transparente, farbstarke und reine Lackierungen, die Metalllackierung ist farbstarke und brillant, die Überlackierbarkeit ist einwandfrei, die Rheologie wird mit 5 bewertet.

5 Beispiel 3a



- In einem Vierhalskolben werden 350 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 85 Teile Thionylchlorid zugegeben. Dann werden 50 Teile handelsübliches Dioxazinpigment P.V.23 in 10 Minuten eingetragen und gelöst. Es wird 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf 2120 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1920 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 250 Teile Eis, 250 Teile Wasser, 40,9 Teile β -Alanin 98%ig und 60,0 Teile 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, über Nacht bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50°C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 232,6 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,9 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, zweimal in 1500 Teilen Wasser angeschlemmt und filtriert, in 462 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure

angeschlemmt und wiederum filtriert und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 69,3 Teile Pigmentdispersator.

Die Elementaranalyse ergibt 7,4% Schwefel, das entspricht einem Substitutionsgrad von $s = 2,1$.

5

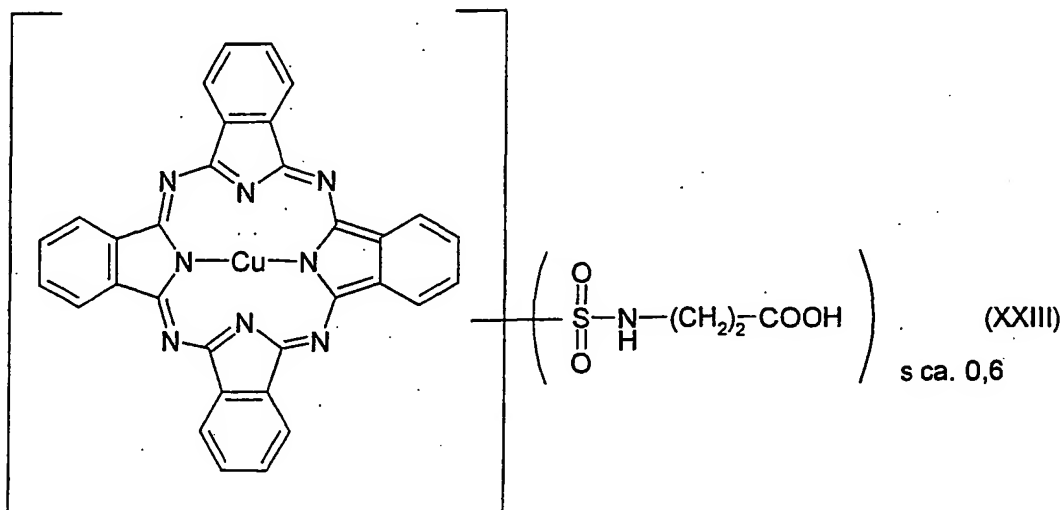
Beispiel 3b

2,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (XXII) gemäß Beispiel 3a) werden in 100 Teilen Wasser suspendiert, mit wässriger Natronlauge 33%ig wird pH 11,1 eingestellt, dann wird eine Lösung von 5,1 Teilen Calciumchlorid 98%ig in 100 Teilen Wasser zugegeben. Diese Suspension des Pigmentdispersators wird zu einer Pigmentsuspension gegeben, die aus 441,9 Teilen Wasser und 58,2 Teilen wässrig feuchtem Presskuchen 43%ig eines handelsüblichen Dioxazinpigments P.V.23 hergestellt wurde. Es wird zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 26,7 Teile Pigmentzubereitung.

Die Pigmentzubereitung liefert im PUR-Lack transparente und farbstarke Lackierungen, die Metalliclackierung ist farbstark und farbtief. Die Überlackierechtheit ist einwandfrei.

20

Beispiel 4a



In einem Vierhalskolben werden 372,8 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 57,6 Teile eines Rohpigments des Kupferphthalocyanins P. Blue 15 eingetragen und gelöst. Dann wird auf 80°C geheizt und 4 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 75°C werden 53,6 Teile Thionylchlorid bei 75°C in 30 min zugetropft. Dann
5 wird auf 85°C geheizt und 2 h bei 85°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 2042 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1842 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 375 Teile Eis, 375 Teile Wasser, 45,5 Teile β -Alanin 98%ig und 66,7 Teile
10 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, 30 min bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50°C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 371,7 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,9 eingestellt. Das
15 Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 61 Teile einer Pigmentzubereitung.

Die Elementaranalyse ergibt 2,8% Schwefel und 60,9% Kohlenstoff. Das entspricht einem Substitutionsgrad von $s = 0,6$.

20 Beispiel 4b (Feinteiliges CuPc)

200 Teile eines handelsüblichen Tetrachlor-Kupferphthalocyaninpigments P. Blue 15:1 werden in 2000 Teilen 96%iger Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird in 25 min auf eine Mischung aus 5200 Teilen Eis und 24000 Teilen Wasser
25 gegossen. Die Suspension des Pigments wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält 989,6 Teile wässrigen Pigmentpresskuchen 20,5%ig, der in drei Portionen zu je 329,8 Teilen Pigmentpresskuchen geteilt wird. Eine Portion dieses Pigmentpresskuchens wird in 1087,7 Teilen Wasser suspendiert, mit 33%iger wässriger Natronlauge wird pH 9,5 eingestellt und es werden 2 Teile eines C₁₂-
30 Alkohols zugegeben. Die Suspension wird eine Stunde bei 130°C unter Druck gerührt. Mit den beiden anderen Portionen wird ebenso verfahren. Die drei Suspensionen werden vereinigt, filtriert und gewaschen. Man erhält 858 Teile wässrigen Pigmentpresskuchen 22,8%ig.

100 Teile dieses Pigmentpresskuchens werden bei 80°C getrocknet, man erhält 22,8 Teile trockenes Pigment.

Beispiel 4c

5 103,3 Teile des gemäß Beispiel 4b) hergestellten Pigmentpresskuchens 22,8%ig werden in 366,8 Teilen Wasser suspendiert. Mit 33%iger wässriger Natronlauge wird pH 8,3 gestellt, dann wird auf 60°C geheizt.

Es werden 2,4 Teile Pigmentdispersator der Formel (XXIII) gemäß Beispiel 4a) in 200 Teilen Wasser suspendiert, mit 33%iger wässriger Natronlauge wird pH 10,8
10 gestellt, und dann werden 20 Teile Aluminiumsulfat-18Hydrat zugegeben. Diese Mischung wird zu der 60°C warmen Pigmentsuspension gegeben. Es wird 30 min bei 60°C gerührt, dann wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 25,5 Teile Pigmentzubereitung.

Die Pigmentzubereitung liefert im PUR-Lack transparente und farbstarke
15 Lackierungen, die Metalliclackierung ist farbstark und farbtief. Im Vergleich zu einer Lackierung vom gemäß Beispiel 4b hergestellten trockenen Pigment ohne Pigmentdispersator ist sie deutlich farbstärker, der Metalliclack ist merklich brillanter.

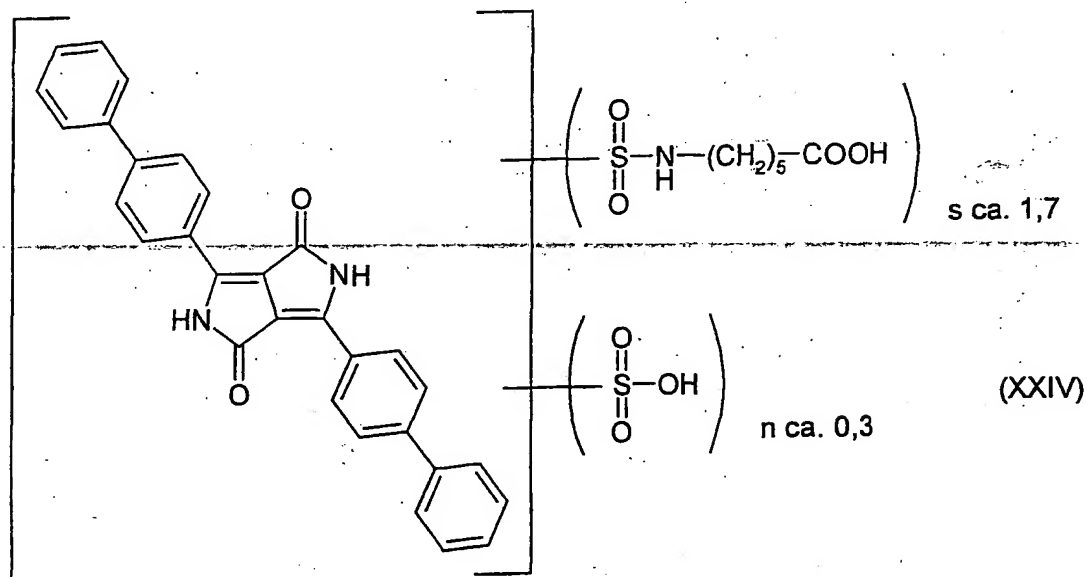
20 Beispiel 5a

In einem Vierhalskolben werden 250 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 25 Teile 1,4-Diketo-3,6-di-(4-biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol so eingetragen und gelöst, dass die Temperatur 25°C nicht überschreitet. Dann werden innerhalb 15 min 19,6 Teile
25 Thionylchlorid zugetropft und 15 min gerührt. Die Lösung wird innerhalb 15 min auf 1600 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1400 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 250 Teile Eis, 250 Teile Wasser, 38,4 Teile 6-Aminocapronsäure und 38,6 Teile 33%ige wässrige
30 Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, 30 min bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50°C erwärmt, 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 163,8 Teilen 10%iger wässriger

Salzsäure wird pH 1,8 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 42,1 Teile Pigmentdispersator.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in D_2SO_4 zeigt die erwarteten Signale zwischen 7,6 und 7,9 ppm vom aromatischen Ringsystem und vier Signale bei 1,1; 1,4; 2,5 und 3,1 ppm der fünf Methylengruppen, das Signal bei 1,4 ppm zeigt doppelte Intensität verglichen mit den drei anderen aliphat. Signalen. Aus den Intensitäten errechnet sich ein Amidierungsgrad von s ca. 1,7. Gemäß Beispiel 1b werden bei der Sulfochlorierung zwei Sulfonsäuregruppen eingeführt, d.h. $s + n = 2$ und damit errechnet sich n ca. 0,3.

10

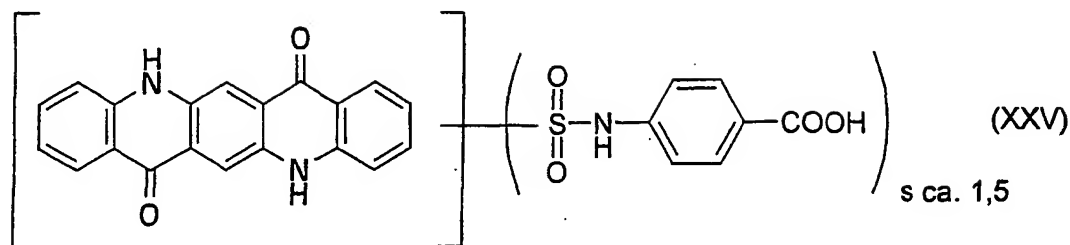


Beispiel 5d

15

40 Teile eines handelsüblichen Anthrachinonpigments P.R. 177 werden mit 2 Teilen Pigmentdispersator der Formel (XXIV), hergestellt gemäß Beispiel 5a, zu einer Pigmentzubereitung gemischt. Die Pigmentzubereitung liefert im PE-Lack farbstarke Lackierungen, die Metalllackierung ist farbstarke und brillant.

Beispiel 6a



In einem Vierhalskolben werden 360 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 30 Teile handelsübliches Chinacridonpigment P.V.19 in 10 Minuten eingetragen und gelöst. Dann wird auf 100°C erwärmt und 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf 75°C werden innerhalb 25 min 29,8 Teile Thionylchlorid zugetropft und anschließend wird für 2 Stunden bei 85°C gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 1800 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1600 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert. In einem Vierhalskolben werden 500 Teile Eis, 500 Teile Wasser, 138,6 Teile 4-Aminobenzoesäure und 133,3 Teile 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, über Nacht bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50°C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt, in 30 min auf 90°C erwärmt und 30 min bei 90°C gerührt, durch Zugabe von ca. 175 Teilen 33%iger wässriger Natronlauge während des Temperaturprogramms wird der pH > 10 gehalten. Mit 728,8 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,8 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, in 400 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure angeschlämmt und filtriert und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 61,8 Teile Pigmentdispersator. Das ¹H-NMR-Spektrum in D₂SO₄ zeigt die erwarteten Signale bei 9,2; 8,95; 8,15; 7,9; 7,75; 7,3 und 7,0 ppm von den aromatischen Ringsystemen. Aus den Intensitäten errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,5.

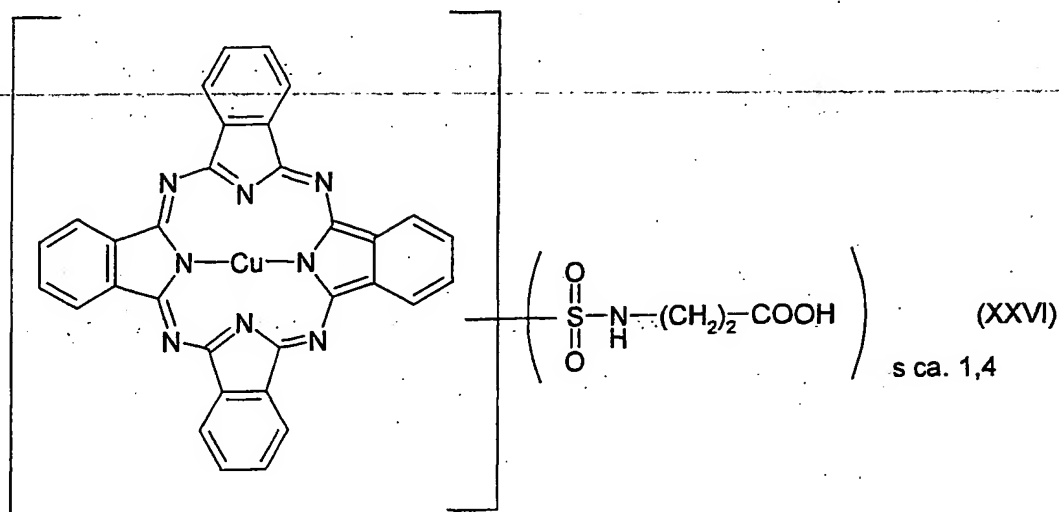
25

Beispiel 6b

4 Teile Pigmentdispergator der Formel (XXV), hergestellt gemäß Beispiel 6a), werden mit 40 Teilen eines handelsüblichen Chinacridonpigments P.R.122 zu einer Pigmentzubereitung gemischt.

- Die Pigmentzubereitung liefert gegenüber dem zur Mischung verwendeten handelsüblichen Chinacridonpigment P.R.122 im PUR-Lack transparentere, farbstärkere und reinere Lackierungen, die Metalliclackierung ist farbstärker und brillanter. Auch im HS-Lack und im PE-Lack werden brillantere und farbstärkere Metalliclackierungen erhalten. Im HS Lack verringert sich durch den Pigmentdispergator die Viskosität (1,5 s gegenüber 4,7 s), der Glanzwert wird erhöht (62 gegenüber 47). Auch im PE-Lack verringert sich die Viskosität (2,9 s gegenüber 5,0 s).

Beispiel 7a



15

- In einem Vierhalskolben werden 372,8 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 57,6 Teile eines Rohpigments des Kupferphthalocyanins P. Blue15 eingetragen und gelöst. Dann wird auf 95°C geheizt und 4 h bei 95°C gerührt. Nach Abkühlen auf 75°C werden 53,6 Teile Thionylchlorid bei 75°C in 25 min zugetropft. Dann wird auf 85°C geheizt und 2 h bei 85°C gerührt. Nach Abkühlen auf $T < 40^{\circ}\text{C}$ wird die Lösung auf 2050 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1850 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 375 Teile

20

Eis, 375 Teile Wasser, 54,6 Teile β -Alanin 98%ig und 80 Teile 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, 30 min bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50 °C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 404,9 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,9 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 71,4 Teile einer Pigmentzubereitung. Die Elementaranalyse ergibt 5,6% Schwefel und 16,8% Stickstoff. Das entspricht einem Substitutionsgrad von s ca. 1,4.

10

Beispiel 7b

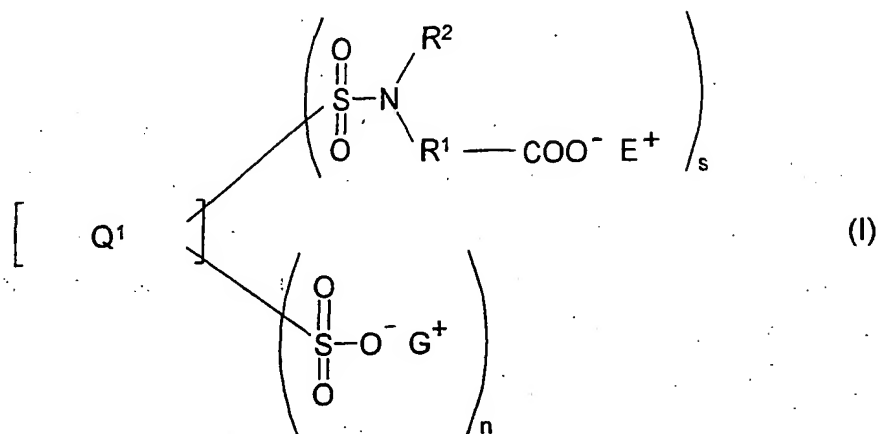
Ein gemahlenes und handelsübliches Rohpigment eines Kupferphthalocyanins P.Blue 15 wird mit 12 Gew.-% des Pigmentdispersators der Formel (XXVI), hergestellt gemäß Beispiel 7a, in 50%igem iso-Butanol und pH > 12 angerührt und bei 130°C unter Druck gerührt. Nach dem Abkühlen wird das iso-Butanol durch Wasserdampfdestillation entfernt und die Pigmentzubereitung isoliert und getrocknet.

Die Pigmentzubereitung liefert in einem Nitrocellulose-Druckfarbenfirnis einen farbstarke, rotstichigen und transparenten Druck, in einem Alkyd-Melamin-Lacksystem wird eine farbstarke, transparente und glänzende Lackierung von einwandfreier Überlackierbarkeit erhalten.

20

Patentansprüche:

- 1) Pigmentdispersator der allgemeinen Formel (I),



5

worin

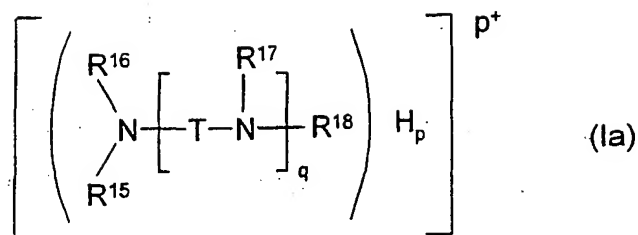
- Q¹ ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-,
 10 Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente ist;
 s eine Zahl von 1 bis 5 darstellt;
 n eine Zahl von 0 bis 4 darstellt;
 15 wobei die Summe von s und n 1 bis 5 beträgt;
 R¹ einen bivalenten verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, oder einen C₅-C₇-Cycloalkylenrest, oder einen bivalenten aromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 aromatischen Ringen, wobei die Ringe kondensiert
 20 vorliegen oder durch eine Bindung verknüpft sein können, oder einen heterocyclischen Rest mit 1, 2 oder 3 Ringen, enthaltend 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome aus der Gruppe O, N und S, oder eine Kombination davon bedeutet; wobei die genannten Kohlenwasserstoff-, Cycloalkylen-, Aromaten- und Heteroaromaten-Reste durch 1, 2, 3 oder 4 Substituenten
 25 aus der Gruppe OH, CN, F, Cl, Br, NO₂, CF₃, C₁-C₆-Alkoxy, S-C₁-C₆-Alkyl,

NHCONH₂, NHC(NH)NH₂, NHCO-C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkyl, COOR²⁰,
 CONR²⁰R²¹, NR²⁰R²¹, SO₃R²⁰ oder SO₂-NR²⁰R²¹ substituiert sein können,
 wobei R²⁰ und R²¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl
 oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten;

5 R² Wasserstoff, HR¹ oder R¹-COO⁻E⁺ bedeutet;

E⁺ und G⁺ unabhängig voneinander H⁺ oder das Äquivalent M^{m+}/m eines
 Metallkations M^{m+} aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2.
 oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen
 10 Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist; ein
 Ammoniumion N⁺R⁹R¹⁰R¹¹R¹²,
 wobei die Substituenten R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander jeweils ein
 Wasserstoffatom, C₁-C₃₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₅-C₃₀-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₈)-
 Alkyl-phenyl, (C₁-C₄)-Alkyl-phenyl, oder eine (Poly)alkylenoxy-gruppe der Formel
 15 -[CH(R⁸⁰)-CH(R⁸⁰)-O]_k-H sind, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden
 Reste R⁸⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder, sofern k > 1 ist,
 eine Kombination davon bedeuten;
 und worin als R⁹, R¹⁰, R¹¹ und/oder R¹² ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl,
 Cyclophenyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder Carboxy
 20 substituiert sein können;
 oder wobei die Substituenten R⁹ und R¹⁰ zusammen mit dem quartären N-Atom
 ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere
 Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können;
 oder wobei die Substituenten R⁹, R¹⁰ und R¹¹ zusammen mit dem quartären
 25 N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch
 weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und an dem ggf.
 zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können;

oder worin E⁺ und/oder G⁺ ein Ammoniumion der Formel (Ia) bedeutet,

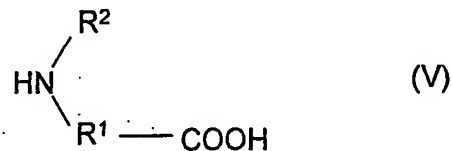


worin

- R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel $-[CH(R^{80})-CH(R^{80})O]_k-H$ bedeuten, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R^{80} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder, sofern $k > 1$ ist, eine Kombination davon bedeuten;
- q eine Zahl von 1 bis 10;
- p eine Zahl von 1 bis 5, wobei $p \leq q+1$ ist;
- T einen verzweigten oder unverzweigten C_2 - C_6 -Alkylenrest bedeutet; oder worin T , wenn $q > 1$ ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten C_2 - C_6 -Alkylenresten sein kann.

- 2) Pigmentdispersator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass s eine Zahl von 1 bis 3, n eine Zahl von 0 bis 2, und die Summe aus n und s eine Zahl von 1 bis 3 ist.
- 3) Pigmentdispersator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 eine verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{10} -Alkylen-Gruppe oder ein Phenylrest bedeutet.
- 4) Pigmentdispersator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet.
- 5) Pigmentdispersator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass E^+ und G^+ die Bedeutung H^+ oder Na^+ haben, oder wobei im Falle des Äquivalents M^{m+}/m das Metallkation M^{m+} die Bedeutung Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} oder Al^{3+} hat.

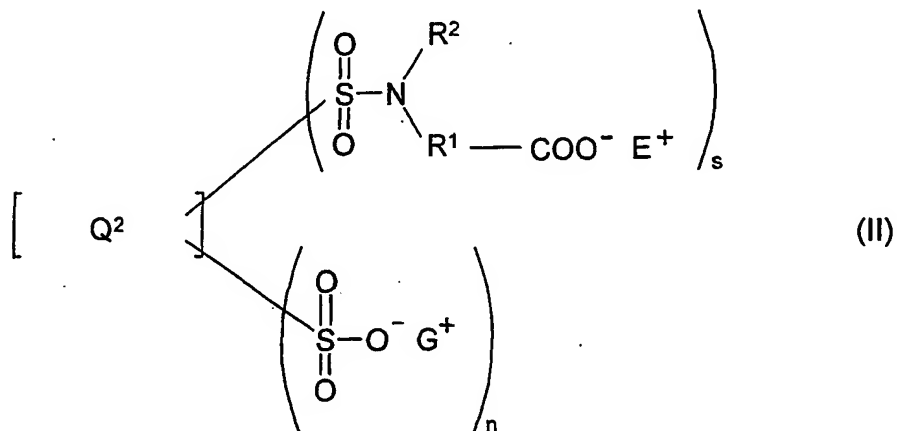
- 6) Verfahren zur Herstellung eines Pigmentdispersgators nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein organisches Pigment aus der Gruppe der Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-,
- 5 Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente chloresulfoniert, das entstandene Sulfochlorid mit einer Aminocarbonsäure der Formel (V),



10

umsetzt, und gegebenenfalls die freie Säure mit einem G^+ oder E^+ zugrundeliegenden Metallsalz oder Ammoniumsalz umsetzt.

- 7) Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
- 15 a) mindestens einem organischen Pigment und
- b) mindestens einem Pigmentdispersgator der Formel (II),



20 worin

Q^2 ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Phthalocyanin-, Azo-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Perinon-, Chinacridon-,

Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-,
Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-,
Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder
Anthrapyrimidin-Pigmente ist; und

5 s, n, R¹, R², E⁺ und G⁺ die in den Ansprüchen 1 bis 5 genannten Bedeutungen haben.

8) Pigmentzubereitung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das
Pigment gemäß a) ein Perylen-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-,
10 Anthrachinon-, Anthanthron-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azo-,
Indanthron-, Phthalocyanin-, Triarylcarbonium-, Dioxazin-, Aminoanthrachinon-,
Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-,
Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron-, Anthrapyrimidin-Pigment oder ein
Pigmentruß; oder ein Mischkristall oder eine Mischung davon ist.

15

9) Pigmentzubereitung nach Anspruch 7 oder 8, bestehend im wesentlichen
aus

- a) 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines organischen Pigments gemäß a),
- b) 0,1 bis 25 Gew.-% mindestens eines Pigmentdispergators der Formel (II),
- 20 c) 0 bis 25 Gew.-% an Hilfsmitteln, wobei die Anteile der jeweiligen
Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen
sind.

10) Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach mindestens
25 einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man den oder die
Pigmentdispergator(en) gemäß b), das oder die Pigment(e) gemäß a) und
gegebenenfalls die Komponente c) miteinander mischt oder während des
Herstellungsprozesses des Pigments oder Pigmentdispergators aufeinander
einwirken lässt.

30

11) Verwendung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der
Ansprüche 7 bis 9 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen
Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft, insbesondere von

Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

PCT/EP 02/00979

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00979

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 224 445 A (CIBA GEIGY AG) 3 June 1987 (1987-06-03) cited in the application abstract; example 11 ---	1-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 145 (C-0823), 12 April 1991 (1991-04-12) & JP 03 026767 A (TOYO INK MFG CO LTD), 5 February 1991 (1991-02-05) abstract ---	1-11
Y	EP 1 026 207 A (CIBA SC HOLDING AG) 9 August 2000 (2000-08-09) cited in the application abstract page 6, paragraph 38 ---	1-11
A	WO 91 02034 A (HOECHST AG) 21 February 1991 (1991-02-21) abstract; example 2 ---	1-11
A	EP 0 649 881 A (BAYER AG) 26 April 1995 (1995-04-26) cited in the application abstract ---	1-11
A	GB 2 025 954 A (CIBA GEIGY AG) 30 January 1980 (1980-01-30) cited in the application abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00979

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 57141456	A	01-09-1982	JP 1018948 B	07-04-1989
			JP 1533156 C	24-11-1989
EP 0636666	A	01-02-1995	DE 4325247 A1	02-02-1995
			DE 59409373 D1	29-06-2000
			EP 0636666 A2	01-02-1995
			JP 7070461 A	14-03-1995
			US 5472494 A	05-12-1995
GB 2071683	A	23-09-1981	JP 1034268 B	18-07-1989
			JP 1548321 C	09-03-1990
			JP 56118462 A	17-09-1981
			DE 3106906 A1	14-01-1982
			US 4310359 A	12-01-1982
EP 0224445	A	03-06-1987	CA 1289964 A1	01-10-1991
			DE 3681261 D1	10-10-1991
			EP 0224445 A2	03-06-1987
			JP 2572555 B2	16-01-1997
			JP 7173406 A	11-07-1995
			JP 2551565 B2	06-11-1996
			JP 62149759 A	03-07-1987
			US 4914211 A	03-04-1990
			US 4791204 A	13-12-1988
JP 03026767	A	05-02-1991	JP 2584515 B2	26-02-1997
EP 1026207	A	09-08-2000	CN 1265404 A	06-09-2000
			EP 1026207 A2	09-08-2000
			JP 2000226530 A	15-08-2000
			US 6264733 B1	24-07-2001
			US 2001022150 A1	20-09-2001
			US 6225472 B1	01-05-2001
			US 2001016655 A1	23-08-2001
WO 9102034	A	21-02-1991	DE 3926564 A1	14-02-1991
			CA 2064725 A1	12-02-1991
			DE 59007080 D1	13-10-1994
			WO 9102034 A1	21-02-1991
			EP 0485441 A1	20-05-1992
			JP 7047697 B	24-05-1995
			JP 4507261 T	17-12-1992
EP 0649881	A	26-04-1995	US 5264034 A	23-11-1993
			DE 4335958 A1	27-04-1995
			DE 59409047 D1	10-02-2000
			EP 0649881 A1	26-04-1995
			JP 7196934 A	01-08-1995
GB 2025954	A	30-01-1980	US 5501710 A	26-03-1996
			BR 7904661 A	15-07-1980
			CA 1140924 A1	08-02-1983
			CA 1130986 A2	07-09-1982
			DE 2961823 D1	25-02-1982
			DE 2964954 D1	07-04-1983
			EP 0008641 A1	19-03-1980
			EP 0024746 A1	11-03-1981
			GB 2029386 A	19-03-1980

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00979

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2025954 A		IN 154664 A1	01-12-1984
		IN 154697 A1	08-12-1984
		JP 1198470 C	21-03-1984
		JP 55019277 A	09-02-1980
		JP 58029945 B	25-06-1983
		JP 56095322 A	01-08-1981
		RO 78658 A1	24-03-1982
		RO 80111 A1	30-10-1982
		RO 81685 A1	29-04-1983
		SU 936807 A3	15-06-1982
		SU 932984 A3	30-05-1982
		SU 1131460 A3	23-12-1984
		US 4251493 A	17-02-1981
		US 4276224 A	30-06-1981
		ZA 7903726 A	25-03-1981
		ZA 8005913 A	26-08-1981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B67/22 C09B67/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 239 (C-137), 26. November 1982 (1982-11-26) -& JP 57 141456 A (TOYO INK SEIZO KK), 1. September 1982 (1982-09-01) Zusammenfassung	1-11
Y	EP 0 636 666 A (BASF AG) 1. Februar 1995 (1995-02-01) Zusammenfassung	1-11
Y	GB 2 071 683 A (TOYO INK MFG CO) 23. September 1981 (1981-09-23) das ganze Dokument	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 224 445 A (CIBA GEIGY AG) 3. Juni 1987 (1987-06-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Beispiel 11 ----	1-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 145 (C-0823), 12. April 1991 (1991-04-12) & JP 03 026767 A (TOYO INK MFG CO LTD), 5. Februar 1991 (1991-02-05) Zusammenfassung ----	1-11
Y	EP 1 026 207 A (CIBA SC HOLDING AG) 9. August 2000 (2000-08-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 6, Absatz 38 ----	1-11
A	WO 91 02034 A (HOECHST AG) 21. Februar 1991 (1991-02-21) Zusammenfassung; Beispiel 2 ----	1-11
A	EP 0 649 881 A (BAYER AG) 26. April 1995 (1995-04-26) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ----	1-11
A	GB 2 025 954 A (CIBA GEIGY AG) 30. Januar 1980 (1980-01-30) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00979

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 57141456	A	01-09-1982	JP 1018948 B	07-04-1989
			JP 1533156 C	24-11-1989
EP 0636666	A	01-02-1995	DE 4325247 A1	02-02-1995
			DE 59409373 D1	29-06-2000
			EP 0636666 A2	01-02-1995
			JP 7070461 A	14-03-1995
			US 5472494 A	05-12-1995
GB 2071683	A	23-09-1981	JP 1034268 B	18-07-1989
			JP 1548321 C	09-03-1990
			JP 56118462 A	17-09-1981
			DE 3106906 A1	14-01-1982
			US 4310359 A	12-01-1982
EP 0224445	A	03-06-1987	CA 1289964 A1	01-10-1991
			DE 3681261 D1	10-10-1991
			EP 0224445 A2	03-06-1987
			JP 2572555 B2	16-01-1997
			JP 7173406 A	11-07-1995
			JP 2551565 B2	06-11-1996
			JP 62149759 A	03-07-1987
			US 4914211 A	03-04-1990
			US 4791204 A	13-12-1988
JP 03026767	A	05-02-1991	JP 2584515 B2	26-02-1997
EP 1026207	A	09-08-2000	CN 1265404 A	06-09-2000
			EP 1026207 A2	09-08-2000
			JP 2000226530 A	15-08-2000
			US 6264733 B1	24-07-2001
			US 2001022150 A1	20-09-2001
			US 6225472 B1	01-05-2001
			US 2001016655 A1	23-08-2001
WO 9102034	A	21-02-1991	DE 3926564 A1	14-02-1991
			CA 2064725 A1	12-02-1991
			DE 59007080 D1	13-10-1994
			WO 9102034 A1	21-02-1991
			EP 0485441 A1	20-05-1992
			JP 7047697 B	24-05-1995
			JP 4507261 T	17-12-1992
			US 5264034 A	23-11-1993
EP 0649881	A	26-04-1995	DE 4335958 A1	27-04-1995
			DE 59409047 D1	10-02-2000
			EP 0649881 A1	26-04-1995
			JP 7196934 A	01-08-1995
			US 5501710 A	26-03-1996
GB 2025954	A	30-01-1980	BR 7904661 A	15-07-1980
			CA 1140924 A1	08-02-1983
			CA 1130986 A2	07-09-1982
			DE 2961823 D1	25-02-1982
			DE 2964954 D1	07-04-1983
			EP 0008641 A1	19-03-1980
			EP 0024746 A1	11-03-1981
			GB 2029386 A	19-03-1980

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00979

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2025954 A		IN 154664 A1	01-12-1984
		IN 154697 A1	08-12-1984
		JP 1198470 C	21-03-1984
		JP 55019277 A	09-02-1980
		JP 58029945 B	25-06-1983
		JP 56095322 A	01-08-1981
		RO 78658 A1	24-03-1982
		RO 80111 A1	30-10-1982
		RO 81685 A1	29-04-1983
		SU 936807 A3	15-06-1982
		SU 932984 A3	30-05-1982
		SU 1131460 A3	23-12-1984
		US 4251493 A	17-02-1981
		US 4276224 A	30-06-1981
		ZA 7903726 A	25-03-1981
		ZA 8005913 A	26-08-1981

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.